

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
KR 97021257 A	May 28, 1997		000	C09K011/80
<u>JP 09143464 A</u>	June 3, 1997		008	C09K011/64

INT-CL (IPC): C09 K 11/08; C09 K 11/64; C09 K 11/80

ABSTRACTED-PUB-NO: JP09143464A

BASIC-ABSTRACT:

A high brightness phosphor-luminescent material comprises a calcined material of formula  $\text{MOn-x}[\text{aAl}_2\text{O}_3(\alpha) + (1-\alpha)\text{Al}_2\text{O}_3(\gamma)] \cdot \text{xBO}_3\text{:R}$  (where M = alkali earth metal, R = rare earth element 0.5 at most a at most 0.99, 0.001 at most x at most 0.35, and 1 at most n at most 8).

USE - Used in ink, paint, bumper of cars, display for road-signs, guard rail, advertising sign, sporting goods etc.

ADVANTAGE - The phospho-luminescent material has a long phospho-luminescent time, and high brightness generated by exiting by UV rays, and is safe because the material contains less radioactive material.

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments	Claims	KIMC	Draw Desc	Image
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	-----------	-------------	--------	------	-----------	-------

Generate Collection

Print

Terms

Documents

jp-09143464-\$.did. or jp-20001672-\$.did.

2

**Display Format:**

REV

Change Format

[Previous Page](#)

[Next Page](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-143464

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/64	CPM	9280-4H	C 0 9 K 11/64	CPM
11/08		9280-4H	11/08	B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平7-267184

(22)出願日 平成7年(1995)10月16日

(71)出願人 595096165

北京市豊台区宏業塗装輔料廠  
中国北京市豊台区朱家墳一里45号

(71)出願人 000105305

ケミテック株式会社  
東京都府中市若松町2-8-33

(72)発明者 李 軍

中国北京市海淀区知春里4号院1塔1101号

(72)発明者 李 鵬程

中国北京市豊台区長辛店朱家墳一里45号  
北京市豊台区宏業塗装輔料廠内

(74)代理人 弁理士 中島 幹雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高輝度長残光性蓄光材料及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】長残光を有し、かつ輝度が高い蓄光材料の提供  
及び該蓄光材料を簡単な製造設備で安全に製造すること

【解決手段】本発明の高輝度長残光性蓄光材料は、一般式  $MO \cdot (n-x) [a Al_2O_3 (\alpha) + (1-a) Al_2O_3 (\gamma)] \cdot x B_2O_3 : R$  [式中、Mはアルカリ土類金属を表し、Rは稀土類元素を表し、aは  $0.5 < a \leq 0.99$  であり、xは  $0.001 \leq x \leq 0.35$ 、nは  $1 \leq n \leq 8$  である。] で表される焼成体であり、Mがストロンチウム、Rがユウロピウムとき特に好ましい。またaの範囲が  $0.8 \leq a \leq 0.9$ 、xが  $0.05 \leq x \leq 0.1$  のとき特に好ましい。前記の高輝度長残光性蓄光材料は、すべての原料を粉砕、混合した後、①焼成する工程②粉砕する工程③ついで、粉砕物を還元する工程を主として行う。更に①と③の工程を同時に行なうことができる。また③の還元工程において、還元剤としてカーボン粉末を使用することをができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式  $MO \cdot (n-x) [aAl_2O_3(\alpha) + (1-a)Al_2O_3(\gamma)] \cdot xB_2O_3$  :

R〔式中、Mはアルカリ土類金属を表し、Rは稀土類元素を表し、aは $0.5 \leq a \leq 0.99$ であり、xは $0.001 \leq x \leq 0.35$ 、nは $1 \leq n \leq 8$ である。〕で表される焼成体からなる高輝度長残光性蓄光材料。

【請求項2】Mはストロンチウムであり、Rはユウロピウムであることを特徴とする請求項1に記載の高輝度長残光性蓄光材料。

【請求項3】Mで表されるストロンチウムの一部分がMg、CaあるいはBaの群から選ばれる少なくとも1種類のアルカリ土類金属で置換し得ることを特徴とする請求項2に記載の高輝度長残光性蓄光材料。

【請求項4】Rで表されるユウロピウムの一部分がLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、MnあるいはBiの群から選ばれる少なくとも1種類の金属で置換し得ることを特徴とする請求項2又は3に記載の高輝度長残光性蓄光材料。

【請求項5】一般式中のRの添加量は、Mに対するモル%で $0.001\% \sim 10\%$ であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の高輝度長残光性蓄光材料。

【請求項6】aの範囲が $0.8 \leq a \leq 0.9$ であり、xが $0.05 \leq x \leq 0.1$ であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の高輝度長残光性蓄光材料。

【請求項7】請求項1に記載の高輝度長残光性蓄光材料の製造方法において、以下の(a)乃至(g)の工程からなることを特徴とする高輝度長残光性蓄光材料の製造方法。

(a)  $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、硼素化合物、アルカリ土類金属化合物及び希土類化合物からなるすべての原料を粉碎した後、混合する工程

(b) 得られた混合物を $800^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度で2～5時間に渡って焼成する工程

(c) 得られた焼成物を冷却後、粉碎する工程

(d) ついで、粉碎物を $800^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ の温度で2～5時間に渡って還元する工程

(e) 焼成体を冷却する工程

(f) 冷却した焼成体を粉碎する工程

(g) 粉碎した粉末を分級する工程

【請求項8】(b)と(d)の工程を同時に行なうことを特徴とする請求項7に記載の高輝度長残光性蓄光材料の製造方法。

【請求項9】(d)の還元工程において、還元剤としてカーボン粉末を使用することを特徴とする請求項7又は請求項8に記載の高輝度長残光性蓄光材料の製造方法。

【請求項10】(a)の工程が(i)  $\alpha$ -アルミナと $\gamma$

ーアルミナを十分に混合する工程、(ロ) ついで(i)で得られた混合物、硼素化合物、アルカリ土類金属化合物及び希土類化合物からなるすべての原料を粉碎した後、混合する工程であることを特徴とする請求項7乃至請求項9に記載の高輝度長残光性蓄光材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高輝度長残光性蓄光材料及びその製造方法に関し、更に詳しくは200nm～450nmの紫外線で励起されることにより残光性が長くしかも高輝度を呈する蓄光材料及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、時計の文字盤や安全標識板などに使用されている夜光塗料は、硫化物、例えば硫化亜鉛を銅で賦活して得られる燐光材料( $ZnS:Cu$ )を塗料やインクに混練したものである。この硫化物は、ある範囲の波長の紫外線等のエネルギーを吸収することにより励起して発光するので、蓄光材料の発光メカニズムと同様である。しかしながら、これらの硫化物は残光性が殆どなく、または化学的に不安定であるため耐光性がよくないなどの欠点があるので実用上に問題点が多い。このような硫化物を例えば、夜光時計に使用する場合、人間の目で認識可能な残光時間は20分～30分程度で実用的ではなく、また紫外線により光分解して発光機能を消失するため屋外での使用には不十分であった。

【0003】従来、前述の如き硫化物の残光時間を長くするために、該硫化物に放射線物質、例えばプロメチウム(Pm)などを添加して自発光性を付与する手段が用いられているが、放射性物質を用いる場合は、人体に及ぼす弊害を考慮した処置をとらなければならないことや使用の際の取り扱いに厳しい管理が要求されること、また製造に供した器具や洗浄排水などの廃棄物の処分に大変な費用を要するなどの理由で殆ど実用化されていないのが現状である。

【0004】一方、これらの硫化物系燐光材料とは異なる発光体として、アルカリ土類金属のアルミネートに稀土類元素のユウロピウムを添加した蛍光材料が提案されている。例えば、米国特許第3,294,699号明細書には二価ユウロピウムを賦活剤とするストロンチウムアルミネート( $SrAl_2O_4:Eu$ )が開示されている。その二価ユウロピウムの添加量は、ストロンチウムアルミネートに対してモル%で2～8モル%である。この蛍光材料を紫外線で励起した場合の発光ピーク波長は520nmである。しかしながら、このような蛍光材料は残光性が殆どなく、前述の如き燐光材料ないし蓄光材料とは区別されている。

【0005】また同様に他の例としてストロンチウムアルミネートにアルカリ土類金属を添加した蛍光材料がある。例えば、英国特許第1,190,520号明細書に

は二価ユロビウムで賦活した蛍光材料、 $Ba_xSr_yCa_zEu_pAl_{12}O_{19}$  ( $x+y+z+p=1$ で、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ の一つ又は二つは0でもよく、 $0.1 \leq p \leq 0.001$ である。)が開示されている。この蛍光材料の紫外線による励起によって発光するピーク波長は380nm~440nmである。これらの蛍光材料は、何れも紫外線か電子線などで励起して発光し、主としてブラウン管に使用されている。

【0006】また硼素含有 $SrAl_2O_4$ 系発光材料としては、例えば、ヨーロッパ特許出願公開番号第0094132号公報に $SrAl_2O_4$ 構造にフラックス剤として酸化硼素を添加したものが記載されているが、その添加量は、0.002モルから、1モルまでと限定されており、残光性に乏しい。

【0007】この他、例えば、特開平7-11250に、 $SrAl_2O_4$ 結晶体からなる蓄光材料の製造に際し、フラックス剤として酸化硼素を添加しているが、その添加量は、1~10%に限定されている。酸化硼素添加量の限定理由として、1重量%以下であるとフラックス効果がなく、10重量%を越えると焼成物が固化し、その後の粉碎、分級作業が困難となるからである。

【0008】近年、所望の光エネルギーで励起させることにより残光時間の長い発光材料が開発された。例えば、中国特許出願公開番号CN1053807Aには長残光性発光材料に関する発明が開示されている。この長残光性発光材料は、一般式  $m(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot nAl_2O_3 \cdot yB_2O_3$  [但し、 $1 \leq m \leq 5$ 、 $1 \leq n \leq 8$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.35$ ] で表されるものである。この長残光性発光材料は、アルミニウム、ストロンチウム及びユロビウムの二価の酸化物或いは加熱後これらの酸化物を生成できる塩類を原料とし、1200℃~1600℃で焼成した後、1000℃~1400℃でチッ素と水素の還元雰囲気中で還元する工程により製造される。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、この長残光発光材料は、残光時間が実際には4~5時間あるものの初期輝度が低いので、実用性が十分とはいえないという問題がある。そこで、本発明者等は、このような問題点を解決するために、前記の一般式のアルカリ土類金属のアルミン酸塩と賦活剤として希土類金属を組み合わせた発光材料を改良し、新規な化合物からなる結晶体を造るべく種々研究を続けた結果、従来の硫化物系の化合物やアルカリ土類金属のアルミン酸塩と、賦活剤として希土類金属を組み合わせた発光材料よりも輝度が高く長残光性を有する蓄光材料及びその製造方法の開発に成功し、ここに本発明をなすに至った。すなわち、本発明が解決しようとする第1の課題は、長残光を有し、かつ輝度が高い蓄光材料を提供することにある。また本発明が解決しようとする第2の課題は、簡単な製造設備で安全

に製造することができる長残光を有し、かつ輝度が高い蓄光材料の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の前記の諸課題を解決するための手段は、以下の各発明によってそれぞれ達成される。

(1) 一般式  $MO \cdot (n-x) [aAl_2O_3 (\alpha) + (1-a) Al_2O_3 (\gamma)] \cdot xB_2O_3 : R$  [式中、Mはアルカリ土類金属を表し、Rは希土類元素を表し、 $a$ は $0.5 < a \leq 0.99$ であり、 $x$ は $0.001 \leq x \leq 0.35$ 、 $n$ は $1 \leq n \leq 8$ である。] で表される焼成体からなる高輝度長残光性蓄光材料。

(2) Mはストロンチウムであり、Rはユロビウムであることを特徴とする前記第1項に記載の高輝度長残光性蓄光材料。

(3) Mで表されるストロンチウムの一部分がMg、CaあるいはBaの群から選ばれる少なくとも1種類のアルカリ土類金属で置換し得ることを特徴とする前記第2項に記載の高輝度長残光性蓄光材料。

(4) Rで表されるユロビウムの一部分がLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、MnあるいはBiの群から選ばれる少なくとも1種類の金属で置換し得ることを特徴とする前記第2項又は第3項に記載の高輝度長残光性蓄光材料。

(5) 一般式中のRの添加量は、Mに対するモル%で0.001%~10%であることを特徴とする前記第1項乃至第4項のいずれかに記載の高輝度長残光性蓄光材料。

(6)  $a$ の範囲が $0.8 \leq a \leq 0.9$ であり、 $x$ が $0.05 \leq x \leq 0.1$ であることを特徴とする前記第1項乃至第5項のいずれかに記載の高輝度長残光性蓄光材料。

(7) 前記第1項に記載の高輝度長残光性蓄光材料の製造方法において、以下の(a)乃至(g)の工程からなることを特徴とする高輝度長残光性蓄光材料の製造方法。

(a)  $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、硼素化合物、アルカリ土類金属化合物及び希土類化合物からなるすべての原料を粉碎した後、混合する工程

(b) 得られた混合物を800℃~1400℃の温度で2~5時間に渡って焼成する工程

(c) 得られた焼成物を冷却後、粉碎する工程

(d) ついで、粉碎物を800℃~1400℃の温度で2~5時間に渡って還元する工程

(e) 焼成体を冷却する工程

(f) 冷却した焼成体を粉碎する工程

(g) 粉碎した粉末を分級する工程

(8) (b)と(d)の工程を同時に行なうことを特徴とする前記第7項に記載の高輝度長残光性蓄光材料の製

造方法。

(9) (d) の還元工程において、還元剤としてカーボン粉末を使用することを特徴とする前記第7項又は第8項に記載の高輝度長残光性蓄光材料の製造方法。

(10) (a) の工程が (イ)  $\alpha$ -アルミナと $\gamma$ -アルミナを十分に混合する工程、(ロ) ついで (イ) で得られた混合物、硼素化合物、アルカリ土類金属化合物及び希土類化合物からなるすべての原料を粉碎した後、混合する工程であることを特徴とする前記第7項乃至第9項に記載の高輝度長残光性蓄光材料の製造方法。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を更に詳細に説明すると、蓄光材料とは、太陽光や蛍光灯、特に紫外線で励起してそのエネルギーを吸収し、吸収したエネルギーを可視光に変換して、励起停止後も光を徐々に放出しながら、長時間発光し続ける材料である。本発明は、このような蓄光材料に関するもので、本発明の高輝度長残光性蓄光材料は、一般式  $MO \cdot (n-x) [aAl_2O_3(\alpha) + (1-a)Al_2O_3(\gamma)] \cdot xB_2O_3$  : R [式中、Mはアルカリ土類金属を表し、Rは希土類元素を表し、aは0.5 $\leq$ a $\leq$ 0.99であり、xは0.001 $\leq$ x $\leq$ 0.35、nは1 $\leq$ n $\leq$ 8である。] 焼成体からなることを特徴とするもので、Mはストロンチウムであり、Mの表す金属の一部分はカルシウム、バリウム、マグネシウムで置換することができ、またRの表すユウロピウムの一部はLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Mn、Biで置換することができる。この焼成体の主成分は単斜晶系の結晶体であると推定される。これらの高輝度長残光蓄光材料は、発光輝度が高輝度であり、かつ長残光性であるうえ、更に発光ピーク波長が520nm以下の範囲で広範囲の色を発現する。またnの数が大きくなるにしたがい増加する傾向にある。

【0012】本発明では、Mで表されるストロンチウムの一部分を、モル%で25%までカルシウムに置換することができる。カルシウムを25%モルより多く添加すると、結晶体の構造が得られない。同様にバリウムの添加量は、ストロンチウムの10モル%以下であって、マグネシウムの添加量は、30モル%以下である。更にこれらのアルカリ土類金属の添加により、発光ピーク波長の異なる蓄光材料を製造できる。例えばストロンチウムの一部分にバリウムを添加した場合の発光ピーク波長は、ストロンチウムのみの場合より短くなり、マグネシウムを添加した場合は、更に短くなり、カルシウムを添加した場合には、更に最も短くなる傾向がある。前述のアルカリ土類金属は、一種類でもまたは二種類以上を使用してもよい。二種類以上を添加する時、MOの添加量は、合計で一般式  $MO \cdot (n-x) [aAl_2O_3(\alpha) + (1-a)Al_2O_3(\gamma)] \cdot xB_2O_3$  に対して1:1の割合がよい。

【0013】本発明の高輝度長残光蓄光材料の代表的な焼成体は、 $SrO \cdot (n-x) [aAl_2O_3(\alpha) + (1-a)Al_2O_3(\gamma)] \cdot xB_2O_3 : Eu$ であり、かかる焼成体により長残光性かつ高輝度という特性を生じるものであり、具体的にはストロンチウムの酸化物、アルミニウムの酸化物及び硼素の酸化物ないし硼素化合物及び賦活剤としてユウロピウムの酸化物を混合焼成して製造され、得られた焼成体は、単斜晶系の結晶体が形成されていると推定される。この焼成体中の $\alpha$ 型アルミナ( $\alpha-Al_2O_3$ )の量は、アルミナの総量の50%~99%であり、 $\gamma$ 型アルミナ( $\gamma-Al_2O_3$ )の量は、アルミナの総量の1%~50%である。この焼成体において、 $\alpha$ 型アルミナと $\gamma$ 型アルミナの比率がaが0.8~0.9のとき、輝度及び長残光性が良好である。

【0014】本発明により、酸化ストロンチウム、 $\alpha$ 型アルミナと $\gamma$ 型アルミナ、酸化硼素或いは硼素化合物を高温で焼成することにより $SrO \cdot (n-x) [aAl_2O_3(\alpha) + (1-a)Al_2O_3(\gamma)] \cdot xB_2O_3$ で表される結晶体を生成する。この結晶体は、単斜晶系の結晶体であり、賦活剤と付加賦活剤を有することにより長残光の性能を有するばかりでなく高輝度も有するものである。

【0015】更にMがストロンチウムである場合、このストロンチウムの一部分は、Mg、Ca、Baの少なくとも一つと置換してもよく、 $Al_2O_3$ と $B_2O_3$ の総量に対するMOの割合は、0.9~1.1が好ましい。ここで「ストロンチウムの一部分」とは、結晶体中に占めるストロンチウムの全量に対する割合をいうものであり、したがって結晶体中に占めるストロンチウムの全量に対するMg、Ca又はBaの割合である。

【0016】本発明における硼素の量において、xが0.001より小量である場合は、結晶体の長残光蓄光性能の発現に何らの影響も及ばさない。また、硼素の量は、xが0.35より多い場合は、焼成体において、酸化硼素系生成物が多くなるため長残光性が減少するので好ましくない。通常、xは0.05~0.1が好ましい。

【0017】先行技術に、例えば、ユーロッパ特許出願公開番号第0094132号公報に $SrAl_2O_4$ 構造にフラックス剤として酸化硼素を添加したものが記載されているが、その添加量は、0.002モルから、1モルまでと限定されている。また、例えば、特開平7-11250に、 $SrAl_2O_4$ 結晶体を造る時、フラックス剤として酸化硼素を添加しているが、その添加量は、1~10重量%に限定されている。酸化硼素添加量の限理由として、1重量%以下であるとフラックス効果がなく、10重量%を越えると焼成物が固化し、その後の粉碎、分級作業が困難となるからである。これに対して、本発明の高輝度長残光蓄光材料は、酸化硼素を0.

0.01~0.35モルを添加することにより、単斜晶系と推定される結晶体が得られ、従来の $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  : Eu等の残光性のない材料とは異なる長残光且つ高輝度を持たせることができる。本発明の高輝度長残光蓄光材料は、非常に堅固なものであり、その硬度がモース硬度6.0~7である。

【0018】本発明の高輝度長残光蓄光材料の原料としては、ストロンチウム、カルシウム、バリウムあるいはマグネシウムの酸化物、又は加熱によりこれらの酸化物を生成できる塩類を用いることができる。本発明では賦活剤として、ユウロピウムが用いられるが、その原料としては、ユウロピウムの酸化物又は加熱によりこれらの酸化物を生成することができる塩類を用いることができる。更に本発明において、ユウロピウム以外の希土類元素を付加賦活剤として用い、これにより輝度を向上させることができる。したがって賦活剤と付加賦活剤とを組み合わせることにより一層輝度を向上させることができる。付加賦活剤の原料としては、付加賦活剤の酸化物や加熱によりこれらの酸化物を生成できる塩類を用いることができる。

【0019】本発明の高輝度長残光蓄光材料は、 $\text{MO} \cdot (n-x) [a\text{Al}_2\text{O}_3 (\alpha) + (1-a)\text{Al}_2\text{O}_3 (\gamma)] \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$  : R構造体で、Rが賦活剤として作用する二価希土類元素のユウロピウムの時、実用的な残光性と輝度を有するが、更に $\text{MO} \cdot (n-x) [a\text{Al}_2\text{O}_3 (\alpha) + (1-a)\text{Al}_2\text{O}_3 (\gamma)] \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$ 構造体の輝度を向上させるために、ユウロピウムに加えて付加賦活剤として他の希土類元素、例えば、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの一種類或いは多種類を使用することにより一層良好な輝度が得られる。この他付加賦活剤としてMn又はBiを使用することができる。この構造体は基本的に単斜晶系の結晶体であると推定される。賦活剤と付加賦活剤の使用量は、本発明の一般式中のMの使用量のモル%で0.001~10%である。賦活剤と付加賦活剤の使用量は、モル%で0.001以下の場合、励起効果を促進することができない。また賦活剤と付加賦活剤の使用量が、モル%で10%を越えると急減(焼き入れ減)になる可能性があり好ましくない。

【0020】本発明の高輝度長残光蓄光材料は、以下の製造方法で製造される。

(a)  $\alpha$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、硼素化合物、アルカリ土類金属化合物及び希土類化合物からなるすべての原料を粉碎した後、混合する工程

(b) 得られた混合物を800℃~1400℃の温度で2~5時間に渡って焼成する工程

(c) 得られた焼成物を冷却後、粉碎する工程

(d) ついで、粉碎物を800℃~1400℃の温度で2~5時間に渡って還元する工程

(e) 焼成体を冷却する工程

(f) 冷却した焼成体を粉碎する工程

(g) 粉碎した粉末を分級する工程

【0021】上記において、(a)の工程が(i)  $\alpha$ -アルミナと $\gamma$ -アルミナを十分に混合する工程、(ロ) ついで(i)で得られた混合物、硼素化合物、アルカリ土類金属化合物及び希土類化合物からなるすべての原料を粉碎した後、混合する工程である場合、 $\alpha$ -アルミナと $\gamma$ -アルミナを十分に混合することができるばかりでなく粉碎工程を一工程省くことができる利点を有する。

(b)の工程は、通常の雰囲気、例えば空气中で焼成することができ、また(d)の工程は、還元雰囲気、例えば、 $\text{N}_2$ と $\text{H}_2$ の混合気体を導入しながら還元するか又は焼成体或いは焼成すべき混合物をカーボン粉末中に埋め込むことにより、焼成体或いは焼成すべき混合物を空气中の酸素と接触しないようにして還元雰囲気を造る。更に(b)の工程と(d)の工程を同時に実施する場合とは、後者の焼結体或いは焼結すべき混合物をカーボン粉末中に埋め込み、この状態で酸化雰囲気中で焼成する方法である。後者の如くカーボン粉末で直接還元する方法は、安全で経済的な方法であり、本発明において特に好ましい。

【0022】本発明の高輝度長残光蓄光材料は、硼素が多く含むので、高い焼成温度を必要とせず、したがって生産コストを低減することができる。本発明の高輝度長残光蓄光材料は、インクや樹脂に混入することにより発光インクや発光樹脂を製造できる。本発明の蓄光材料の輝度はかなり高いので、夜に表示用として使用可能である。例えば、道路の表示、広告、文房具、玩具、スポーツ用品などに使用すると、光を吸収して、暗中で吸収したエネルギーを光の形で放出し、10時間以上連続的に発光する。また液晶のバックライトを補助光源として使用すれば電源の省力化あるいは機器の軽量化を図ることができる。

【0023】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて更に説明するが、この例は本発明を説明するためのものであり、本発明はこれに限定されるものではない。

【0024】実施例1

40  $\text{SrCO}_3$  14.468g、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.72g、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.36g、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  1.36gを用意する。賦活剤と付加賦活剤の原料として、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.176g、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  0.187gをそれぞれ用意する。以上の原料をそれぞれ粉碎し、十分混合した後、るつぽに入れる。上記混合物を入れたるつぽを電気炉に入れて、 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 還元雰囲気中で1100℃前後の温度で4時間焼成する。ついで200℃まで冷却した後、電気炉から取り出す。室温でボールミルで粉碎し、更に200メッシュの篩で分級して、本発明の蓄光材料

50 [1]を得た。得られた結晶体は、 $\text{MO} \cdot (n-x)$

$[aAl_2O_3(\alpha) + (1-a)Al_2O_3(\gamma)] \cdot xB_2O_3$  : Rで表す構造体において、式中、Mはストロンチウムで、 $X=0.11$ 、 $n=1$ 、 $a=0.52$ である。

#### 【0025】実施例2

$SrCO_3$  14.468 g、 $\alpha-Al_2O_3$  9.931 g、 $\gamma-Al_2O_3$  0.095 g、 $H_3BO_3$  0.866 gを用意する。賦活剤と付加賦活剤の原料として、 $Eu_2O_3$  0.176 g、 $Dy_2O_3$  0.187 gをそれぞれ用意する。以上の原料をそれぞれ粉碎し、混合した後、るつぽに入れる。上記混合物を入れたるつぽを炭素粉末で包囲した還元雰囲気下で電気炉に入れて、1100℃前後の温度で4時間保持する。200℃まで冷却する。その後、電気炉から取り出す。室温になったら、ボールミルで粉碎し、更に200メッシュの篩で分級して、本発明の蓄光材料〔2〕を得た。製造した結晶体は、 $MO \cdot (n-x) [aAl_2O_3(\alpha) + (1-a)Al_2O_3(\gamma)] \cdot xB_2O_3$  : Rで表す構造体において、式中、Mはストロンチウムで、 $X=0.07$ 、 $n=1$ 、 $a=0.99$ である。

#### 【0026】実施例3

$SrCO_3$  144.68 g、 $\alpha-Al_2O_3$  80.63 g、 $\gamma-Al_2O_3$  14.23 g、 $H_3BO_3$  8.66 gを用意する。賦活剤と付加賦活剤の原料として、 $Eu_2O_3$  1.76 g、 $Dy_2O_3$  1.87 gをそれぞれ用意する。以上の原料をそれぞれ粉碎し、混合した後、るつぽに入れる。上記混合物を入れたるつぽを電気炉に入れて、1200℃温度で4時間焼成する。これを冷却、粉碎した後、更に1000℃で3時間、 $N_2+H_2$  雰囲気中で還元する。以下の工程は実施例1と同様に行い本発明の蓄光材料〔3〕を得た。製造した結晶体は、 $MO \cdot (n-x) [aAl_2O_3(\alpha) + (1-a)Al_2O_3(\gamma)] \cdot xB_2O_3$  : Rで表す構造体であり、式中、Mはストロンチウムで、 $X=0.07$ 、 $n=1$ 、 $a=0.85$ である。

#### 【0027】実施例4

$SrCO_3$  14.468 g、 $\alpha-Al_2O_3$  6.39 g、 $\gamma-Al_2O_3$  3.76 g、 $H_3BO_3$  0.0618 gを用意する。賦活剤と付加賦活剤の原料として、 $Eu_2O_3$  0.176 g、 $Dy_2O_3$  0.187 gをそれぞれ用意する。以上の原料を実施例1の製造方法で製造し、本発明の蓄光材料〔4〕を得た。得られた結晶体は、 $MO \cdot (n-x) [aAl_2O_3(\alpha) + (1-a)Al_2O_3(\gamma)] \cdot xB_2O_3$  : Rで表す構造体であり、式中、Mはストロンチウムで、 $X=0.005$ 、 $n=1$ 、 $a=0.63$ である。

#### 【0028】実施例5

$SrCO_3$  14.468 g、 $\alpha-Al_2O_3$  6.03 g、 $\gamma-Al_2O_3$  0.59 g、 $H_3BO_3$  4.832 gを用意する。賦活剤と付加賦活剤の原料として、Eu

$_2O_3$  0.176 g、 $Dy_2O_3$  0.187 gをそれぞれ用意する。以上の原料をそれぞれ粉碎し、混合した後、るつぽに入れる。上記混合物を入れたるつぽを電気炉に入れて、800℃の温度で5時間焼成する。これを冷却、粉碎後、1000℃に昇温し、COガスを導入し、還元雰囲気下で2時間保持して還元した。ついで、200℃まで冷却する。その後、電気炉から取り出す。室温になったら、ボールミルで粉碎し、200メッシュの篩で分級して、本発明の蓄光材料〔5〕を得た。得られた結晶体は、 $MO \cdot (n-x) [aAl_2O_3(\alpha) + (1-a)Al_2O_3(\gamma)] \cdot xB_2O_3$  : Rで表す構造体であり、式中、Mはストロンチウムで、 $X=0.35$ 、 $n=1$ 、 $a=0.91$ である。

#### 【0029】実施例6

$SrCO_3$  14.468 g、 $\alpha-Al_2O_3$  13.71 g、 $\gamma-Al_2O_3$  5.86 g、 $H_3BO_3$  0.99 gを用意する。賦活剤と付加賦活剤の原料として、 $Eu_2O_3$  0.176 g、 $Dy_2O_3$  0.187 gをそれぞれ用意する。以上の原料を粉碎し、混合した後、るつぽに入れる。上記混合物を入れたるつぽを電気炉に入れて、 $N_2+H_2$  の還元雰囲気下で1300℃の温度で5時間保持する。200℃まで冷却する。その後、電気炉から取り出す。室温でボールミルで粉碎し、200メッシュの篩で分級して、本発明の蓄光材料〔6〕を得た。得られた結晶体は、 $MO \cdot (n-x) [aAl_2O_3(\alpha) + (1-a)Al_2O_3(\gamma)] \cdot xB_2O_3$  : Rで表す構造体であり、式中、Mはストロンチウムで、 $X=0.08$ 、 $n=2$ 、 $a=0.70$ である。

#### 【0030】実施例7

$SrCO_3$  123 g、 $CaCO_3$  14.7 g、 $\alpha-Al_2O_3$  57.38 g、 $\gamma-Al_2O_3$  19.13 g、 $H_3BO_3$  30.91 gを用意する。賦活剤と付加賦活剤の原料として、 $Eu_2O_3$  1.76 g、 $Dy_2O_3$  1.87 gをそれぞれ用意する。以上の原料を粉碎し、十分混合した後、るつぽに入れる。上記混合物を入れたるつぽを電気炉に入れて、炭素粉末で埋め込むことにより得られる還元雰囲気下で1300℃温度で2時間焼成すると同時に還元する。その後200℃まで冷却した後、電気炉から取り出す。室温になったら、ボールミルで粉碎し、粉碎物を200メッシュの篩で分級して、本発明の蓄光材料〔7〕を得た。得られた結晶体は、 $MO \cdot (n-x) [aAl_2O_3(\alpha) + (1-a)Al_2O_3(\gamma)] \cdot xB_2O_3$  : Rで表す構造体であり、式中、Mはストロンチウムが85%とカルシウムが15%で、 $\alpha-Al_2O_3$  75%、 $\gamma-Al_2O_3$  25%、 $X=0.25$ 、 $n=1$ 、 $a=0.75$ である。

#### 【0031】実施例8

$SrCO_3$  130.2 g、 $BaCO_3$  19.34 g、 $\alpha-Al_2O_3$  172.63 g、 $\gamma-Al_2O_3$  12.99 g、 $H_3BO_3$  22.25 gを用意する。賦活剤と付

加賦活剤の原料として、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.76g、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  1.87gをそれぞれ用意する。以上の原料を粉碎し、混合した後、るつぼに入れる。上記混合物を入れたるつぼを電気炉に入れて、 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ の還元雰囲気下で1300℃の温度で4時間保持する。その後200℃まで冷却した後、電気炉から取り出す。室温になったら、ボールミルで粉碎し、200メッシュの篩で分級して、本発明の蓄光材料〔8〕を得た。製造した結晶体は、 $\text{MO} \cdot (n-x) [a\text{Al}_2\text{O}_3 (\alpha) + (1-a)\text{Al}_2\text{O}_3 (\gamma)] \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 : \text{R}$ で表す構造体であり、式中、MはSr90%とBa10%で、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  93%、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  7%、 $X=0.18$ 、 $n=2$ 、 $a=0.93$ である。

\* 【表1】

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8
特 性	モース 硬度	6.5	6.2	6.4	6.8	6.3	6.0	6.4	6.3
	比 重	3.5	3.3	3.5	3.4	3.4	3.7	3.5	3.6
	発光 ピーク 波長 (nm)	520	520	520	520	520	480	517	480

【0034】表1から明らかなように、本発明の高輝度長残光性蓄光材料の発光ピーク波長は、 $n$ の数により異なり、その数が大きくなるにしたがい長波長側から短波長側へ移行し、緑色から藍色に近い青色へと変化するこ※

\* 【0032】以上で造った本発明の蓄光材料(1)～(8)の特性を表1に示す。また本発明の蓄光材料(1)～(8)の時間経過に対する輝度の低下について、硫化亜鉛燐光材料「 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 」との対比試験結果を表2に示す。試験条件：(1)～(8)及び( $\text{ZnS}:\text{Cu}$ )のサンプルを暗室中でそれぞれ0.2g取り、直径10mm×深さ5mmのアルミニウム容器に入れ、温度24℃、湿度25%RHで、15W蛍光灯の垂直下20cmの距離で15分間照射した。ついでトプコンBM-5輝度計で、時間経過とともにそれぞれの輝度を測定する。

【0033】

※とがわかる。

【0035】

【表2】

時間経過 (分)	輝 度 ( $\text{mcd}/\text{m}^2$ )								
	実施例(高輝度長残光性蓄光材料)								比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	$\text{ZnS}:\text{Cu}$
	$n=1$	$n=1$	$n=1$	$n=1$	$n=1$	$n=2$	$n=1$	$n=2$	
0.5	800	3500	5300	3200	2100	4850	3900	3500	210
30	17.4	75	115	69	45	174	108	94	6.5
60	9	20	60	37	22.7	68	46	52	0.3
180	0.4	1.6	21	12.4	8.3	30.1	18	24	
600		0.4	3	2.1	0.7	4.2	2.1	3.9	
3000			0.4			0.8		0.8	

【0036】表2から明らかなように、同じ条件で試験した結果は、比較例の硫化亜鉛燐光材料の初期輝度に対して、本発明の高輝度長残光性蓄光材料の初期輝度は、10倍以上有することがわかる。また残光時間についても、比較例の硫化亜鉛燐光材料の残光時間が約1時間であるのに対して、本発明の高輝度長残光性蓄光材料の残光時間は、約50時間を越えていることがわかる。

【0037】実施例9

$\text{SrCO}_3$  107.39g、 $\text{MgCO}_3$  20.44g、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  57.38g、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  19.13g、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  30.91gを用意する。賦活剤と付加賦活剤の原料として、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  2.64g、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  2.80gをそれぞれ用意する。以上の原料を粉碎し、十分混合した後、るつぼに入れる。上記混合物を入

れたるつぼを電気炉に入れて、炭素粉末で埋め込むことにより得られる還元雰囲気下で1300℃温度で2時間焼成すると同時に還元する。その後200℃まで冷却した後、電気炉から取り出す。室温になったら、ボールミルで粉碎し、粉碎物を200メッシュの篩で分級して、本発明の蓄光材料〔9〕を得た。得られた結晶体は、 $\text{MO} \cdot (n-x) [a\text{Al}_2\text{O}_3 (\alpha) + (1-a)\text{Al}_2\text{O}_3 (\gamma)] \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 : \text{R}$ で表す構造体であり、式中、Mはストロンチウムが85%とカルシウムが15%で、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  75%、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  25%、 $\text{Sr}:\text{Mg}=3:1$ 、 $X=0.05$ 、 $n=1$ 、 $a=0.75$ である。ストロンチウムの一部分としてマグネシウムを使用しても優れた蓄光材料が得られた。

【0038】実施例10



$\text{SrCO}_3$  144.68 g、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  234.19 g、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  51.41 g、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  24.72 gを用意する。賦活剤と付加賦活剤の原料として、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.76 g、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  1.87 gをそれぞれ用意する。以上の原料を粉碎し、混合した後、るつぼに入れる。上記混合物を入れたるつぼを電気炉に入れて、カーボン粉末の存在下の還元雰囲気中で1350℃の温度で5時間焼成する。その後200℃まで冷却した後、電気炉から取り出す。室温になったら、ボールミルで粉碎し、200メッシュの篩で分級して、本発明の蓄光材料〔9〕を得た。得られた結晶体は、 $\text{MO} \cdot (n-x) [a\text{Al}_2\text{O}_3 (\alpha) + (1-a)\text{Al}_2\text{O}_3 (\gamma)] \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 : \text{R}$  で表す構造体であり、式中、MはSrで、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  82%、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  18%、 $X=0.20$ 、 $n=3$ 、 $a=0.82$ である。この蓄光材料〔10〕は、発光ピーク波長450nm、初期輝度4000、残光時間20時間以上の藍色に近い青色の優れたものが得られた。

#### 【0039】実施例11

すべての原料をそれぞれ粉碎し、混合する工程にかえて、まず $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  80.63 gと $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  14.23 gを十分混合して均一な混合物を得、この混合物及び $\text{SrCO}_3$  144.68 g、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  8.66 g、賦活剤と付加賦活剤の原料として、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  1.76 g、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  1.87 gをそれぞれ粉碎し、これらを混合する以外は、実施例3と同じ方法を行うことにより、本発明の蓄光材料〔10〕を得た。製造した結晶体は、 $\text{MO} \cdot (n-x) [a\text{Al}_2\text{O}_3 (\alpha) + (1-a)\text{Al}_2\text{O}_3 (\gamma)] \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 : \text{R}$  で表す構造体であり、式中、Mはストロンチウムで、 $X=0.07$ 、 $n=1$ 、 $a=0.85$ である。この蓄光材料〔11〕の製造方法により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合が十分に行え

\*  $\text{O}_3$ の混合が十分に行えとともに粉碎工程が一工程省け経済的であった。

#### 【0040】実施例12

すべての原料をそれぞれ粉碎し、混合する工程にかえて、まず $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  9.931 gと $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  0.095 gを十分混合して均一な混合物を得、この混合物及び $\text{SrCO}_3$  14.468 g、 $\text{H}_3\text{BO}_3$  0.866 g、賦活剤と付加賦活剤の原料として、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  0.176 g、 $\text{Dy}_2\text{O}_3$  0.187 gをそれぞれ粉碎し、これらを混合する以外は、実施例2と同じ方法を行うことにより、本発明の蓄光材料〔11〕を得た。製造した結晶体は、 $\text{MO} \cdot (n-x) [a\text{Al}_2\text{O}_3 (\alpha) + (1-a)\text{Al}_2\text{O}_3 (\gamma)] \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 : \text{R}$  で表す構造体において、式中、Mはストロンチウムで、 $X=0.07$ 、 $n=1$ 、 $a=0.99$ である。この蓄光材料〔12〕の製造方法により $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合が十分に行えとともに粉碎工程が一工程省け経済的であった。

#### 【0041】

【発明の効果】本発明の高輝度長残光性蓄光材料は、一般式で示される蓄光材料であり、これによって以下の優れた効果を奏するものである。①初期輝度が高く、しかも長残光性を有するので、明るくしかも長時間発光状態を維持することができ、したがって多くの用途に使用することができる。②本発明の高輝度長残光性蓄光材料は放射性物質を全く使用していないので、放射線による危険がない。③本発明の長残光高輝度蓄光材料の製造方法により、長残光性を有する蓄光材料が得られ、また特に還元雰囲気としてカーボン粉末を使用した場合には、工程が簡略化されるので、簡単かつ効率的であり、安全性にも優れており、したがって工業生産にも優れている。

フロントページの続き

(72)発明者 劉 宝善

中国北京市豊台区雲崗 海鷹機電技術研究院内

(72)発明者 △かく▽慶隆

中国北京市豊台区長辛店 長辛店第三中学校内

※ (72)発明者 徐 謙

中国北京市豊台区長辛店朱家墳一里45号  
北京市豊台区宏業塗装輔料廠内

40 (72)発明者 小 椋 厚

東京都府中市若松町2丁目8番地の33 ケ  
ミテック株式会社内

(72)発明者 △かく▽慶芬

東京都府中市若松町2丁目8番地33 ケミ  
テック株式会社内